

[Description of DE3026777](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention refers to heavy fusible metal

alloys with high catalytic activity, which become the decontamination of the exhaust gases of automobiles used in particular.

On this field in particular the noble metals of the group 8 of the periodic table of the elements as well as oxide mixtures on the base of copper, nickel, cobalt, manganese etc., those up heavy fusible carriers to the post combustion of Carbon monoxide and the hydrocarbons, have themselves as porous alumina, deposited are, when suitable proved.

The previously mentioned products exhibit generally a sufficient activity, if they are new, however are afflicted it with the subsequent disadvantages: A notorious brittleness: The catalyst wears itself during the use strong out, if it becomes used in the form of spheres. If it becomes used as ingot or monolith, it is to be attached required kompli ziste attachment means relative at it, in order to prevent its fracture by mechanical shocks or sudden temperature changes.

The activity reduced itself frequent irreversible after an overheating or poisoning.

Overheatings, which exceed 1000 C, arise to that because of the large amounts of energy, which becomes released with the combustion of the hydrocarbons, and because of the poor thermal conductivity heavy fusible carrier, whereby a rapid derivative becomes the warm one prevented, frequent.

The recovery of the platinum group metals is relative expensive and difficult because of the large dilution in considerable measures of heavy fusible materials.

The invention, how it is in the claims characterized, the object is the basis to create a metal alloy which is not brittle, which does not lose its catalytic activity with high temperatures and which can become light prepared.

The product according to invention is present in form heavy fusible metal, with all its properties: Forgeableness, thermal and electrical conductivity, deformability, elasticity, fusibility etc.

The melting temperature is high, about 14500 C.

It can in form of small sheets as expanded metal, perforated, as chip, spheres, threads etc. used become.

This metal is uninterrupted effective up to temperatures of for instance pro00 C in a combustion gas, which contains 14% carbon dioxide and water vapor, which are diluted by nitrogen and which exhibit a carbon monoxyde content between 0 and 1%, whereby the mixing ratio can lie on both sides from 1.

The recovery prepared after longer service life no difficulties and made by simple, renewed melting in the vacuum, shaping and reactivation. The recovery of the platinum group metals, which it contains, made by dissolving the product in a strong diluted acidic one and separation of the platinum group metals by Decantieren, centrifugation or filtration.

The present catalyst consists of heavy fusible basic element, which is preferably an heavy fusible metal alloy, which from 40 - 80% iron exists, whereby it contains platinum and/or palladium, ruthenium, rhodium of an alloy in form into its measures small amounts, in amounts up to 2 X, whereby between 0 and 2% platinum, palladium and ruthenium and between 0 and 1 X rhodium provided are preferably.

One for a trifunctional catalyst particularly - suitable composition reads as follows: - Platinum 0.1 - 0.2% - ruthenium 0.1 - 0.2% - rhodium 0.02 - 0.1%.

Another, for a reduction catalyst suitable composition reads as follows: - Platinum 0.05 - 0.1% - ruthenium 0.1 - 0.2%.

Another, for an oxidation catalyst suitable composition reads as follows: - Platinum 0.1 - 0.2 X - Palladium 0.5 - 0.2%.

An other property of the present catalyst exists in its good resistance opposite oxidations with high temperatures (over 10000 C), into which combustion gases of an engine, which becomes with a mixing ratio between 0,8 and 1,10, preferably between 0,99 and 1,01 operated.

This is due to the nature of the used alloy in combination with the previously mentioned platinum group metals. For example more austenitic, heavy fusible steel can be present, which contains 20% chromium and 20% nickel, or a ferritic, heavy fusible steel, which at least 20% chromium and 0.05 - 4% aluminium contains.

The useful, austenitic, heavy fusible steels can contain provided, them in different portions of nickels and chromium, amount to 15 - 50%.

Like that good results with the subsequent steels obtained are, the content exhibit of: - 25% nickels and 20% chromium, - 35% nickels and 15% chromium.

Beyond that the alloy must exhibit carbon with a content of 0,02 - 0.1%, in order to guarantee that the forging and rollability are maintained, whereby he lends the grain border corrosion ability, in which its formation on the surface or in the measures of the microcracks at the grain boundaries induced become. Thus a surface porosity and a surface with certain properties come off. The latter hangs of the size of the grains of the structure, which extent of the grain border corrosion and the later chemical treatments (oxalate treatment and oxidation) off, by which the micro crystals of the platinum group metals step in the microcracks into appearance.

The previously mentioned grain border corrosion becomes obtained, as the alloy sets first temperatures between 450 and 8000 C during recompensing or starting ausage becomes. The so treated alloy is then subjected to a grain border corrosion in an aqueous, acidic environment. These treatments lead to the formation of chromium carbide at the grain boundaries and in the grains with a decrease of the chromium content in the environment.

The method to the production of the present catalyst preferably exists in subsequent steps: By melts in the vacuum, a bottom controlled atmosphere or in the air an alloy becomes from chromium, nickel and iron prepared, whose carbon content between 0,04 and 0,1% and their metal content of group of platinum between 0,05 and 1% amount to.

The obtained billets on the basis of 11500 C quenched is overcured or, then in several sequential steps rolled, to manufacture whereby between the rolling steps re-annealing treatments take place if necessary, whereby a thin Bleck with a thickness of 0,05 - 0.15 mm or threads with a diameter of 0,05 to 0.3 mm obtained become it are also possible, after rollers of chips with a diameter of 0,05 - 0.1 mm or saddle-shaped particles ("saddles") with a diameter between 0,05 and 0.20 mm. The so obtained products will again subjected 1050 and 11500 C to a re-annealing on the basis of a temperature between, in order to let the alloy homogeneous become and prevent a deformation at low temperatures, on which it between 400 and 8000 C during a period between 30 min and 10 hr. are recompensed, which represents a sensitization treatment for the grain border corrosion.

One decapiert then the surfaces by sandblast, anodic release in a Säurebad or chemical etching.

Subsequent one becomes the grain border corrosion by deterring in a Säurebad performed, whereby a rapid Mikrorissbildung made, without a considerable waste or a considerable reduction of diameter arises. The alloy separates only at the grain boundaries, which has a surface passivation according to of the remaining surfaces. This treatment made in hydrogen

chloride/nitric acid solution, which becomes obtained by a mixture from nitric acid and more concentrated or diluted hydrochloric acid. Other mixtures are likewise suitable, for example hydrogen fluoride/nitric acid, sulfuric acid/nitric acid, copper (1) - sulfates, Chlonchromate, Chromsulfate or - oxalates. The grain border corrosion can likewise take place via electrolysis or via anodic corrosion in diluted acidic environment (hydrochloric acid, hydrofluoric acid, sulfuric acid, oxalic acid, nitric acid) or in a salt solution. Afterwards a made attack by an acidic one by means of a water bath with an acidic one (Hcl or H₂SO₄), in order to expose the cracking to reinforced and the micro crystals of the platinum group metals in that metal matrix. Subsequent one a made treatment in an aqueous oxalic acid solution with a concentration between 5 and 30% with a temperature of 60 - 900 C during 2 to 8 hr.

Thus the chromium and the iron on the surface and in the microcracks become partial dissolved, whereby simultaneous iron and nickel oxalate separate. After the calcination one receives a very distributed oxide phase with intimate oxides interconnected with the micro crystals of the platinum group metals. The oxalate treatment can take place also via electric deposition of the iron and nickel oxalates during the electrolysis in an aqueous oxalic acid solution with electrodes from catalytic alloy. The obtained product becomes then oxidized, either direct during its use by the engine exhaust gases or in an oven, which becomes charged with combustion gas, which come from a burner, which becomes operated with a poor or rich mixture between 600 and 7000 C.

The properties of the alloy according to invention can be improved, if its 0.3 X of various elements incorporated become, which serve as activators or stabilisers, for example Ce, Cu, Mo, Ti, La, approx., Y, aluminium, W, Mn.

The appended examples become with a combustion gas performed, - 1.5% Carbon monoxide - 0.87 X oxygen - 400 ppm propylene or propane, and -- 2000 ppm nitrogen oxides contain, in a catalytic laboratory reactor, which consists of a sheet with a thickness of 0.1 mm, which is wound with an identical, selected sheet to a spiral, so that 400 cells per cm are present. The hourly volume throughput of the bubbling amounts to 100,000 H l.

Example 1: The alloy contains: - 25 X chromium - 20 X nickels - 0.2% platinum - 0.15% ruthenium - 0.05% rhodium - 0.3% carbon - traces at sulphurs and/or phosphorus - irons as remainder and became rolled, on which a re-annealing on the basis of 10500 C made, up to a layer thickness of 0.05 mm, to itself the 8 hr. prolonged treatment with 6000 C attaches, on which slow cooled becomes. It becomes immersed into a cellular catalytic ingot or monoliths converted and 30 min in a mixture from concentrated nitric acid, which contains 10% hydrochloric acid.

The waste amounts to thereafter 0.5 - 3%. Afterwards it becomes 2 min into an aqueous, 20%ige hydrochloric acid solution immersed. The reaction runs stormily and the product loses 0.5% of its weight. Then them become 2 hr. prolonged into a 20%ige oxalic acid solution immersed,

which erwärmt'ist on 800 C. Forms a powdery precipitation from iron and nickel oxalate, which cling to good and to which product lends again its output weight.

The so obtained catalyst becomes oxidized with 3500 C, whereby the oxalates in powdery iron and nickel oxide become converted. This product is subjected between 300 and 5000 C as well as between 300 and 6000 C experiments, whereby the temperature becomes linear with the time increased. The yield or the degree R of the conversion of each environmental poison becomes by integration over the time obtained and calculated in percent.

In the appended table the obtained Ergebnisse for a catalyst is shown, which is an alternate rich or a poor mixture exposed, D. h. a mixture, the stoichiometric either too much or too little fuel (z. B. 2 S) opposite the oxygen required to the combustion exhibits.

The same catalyst sample becomes successively five hr.

with 700, 800, 900, 10000 C an aging process subjected, and in each cases successively the experiments 1 and 2 and if necessary 3. That the first experiment results in a less good degree of conversion after aging, as the subsequent experiments, which profit from the activation of the catalyst during the preceding experiment, are to be determined.

EMI12.1

<tb>

State	<September>	<September>	Catalyst	<September>	Trying	mdu	<September>	RCO
<SEPTEMBER>	RC3H6	<SEPTEMBER>	Rc3H8	<September>	RN0	<SEPTEMBER>		
<tb>	<September>	ratur	<September>	%	<September>	Z	<SEPTEMBER>	X <SEPTEMBER>
	%	<September>						
<tb>	New	<September>	2000	<September>	-	<September>	5 () 00	<September>
	<SEPTEMBER>	61	<September>	62	<September>	67		
<tb>	<September>	300	<September>	-	<September>	600	<September>	C <SEPTEMBER>
		90	<September>	95	<September>	95		
<tb>	New	<September>	2000	<September>	-	<September>	5000	<September>
	<SEPTEMBER>	64	<September>	16	<September>	63		
<tb>	<September>	300	<September>	-	<September>	600	<September>	C <SEPTEMBER>
		96	<September>	34	<September>	92		
<tb>	aged	<September>	5	<September>	h	<September>	at	<September>
		7000C	<September>	2000	<September>	-	<September>	5000
		<September>	C	<SEPTEMBER>	24	<September>	30	
	<September>	34						
<tb>	<September>	300	<September>	-	<September>	600	<September>	C <SEPTEMBER>
		53	<September>	63	<September>	68		
<tb>	aged	<September>	5	<September>	h	<September>	at	<September>
		7000C	<September>	2000	<September>	-	<September>	5000
		<September>	C	<SEPTEMBER>	49	<September>	27	

<September> 52

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 82 <September> 1 <September> 53 <September> 85

<tb> aged <September> 5 <September> h <September> at <September> 8000C <September> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 43 <September> 21 <September> 51

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 77 <September> 46 <September> 83

<tb> aged <September> 5 <September> h <September> at <September> 9000C <September> 2000 <September> - <September> 500 <September> C <SEPTEMBER> 8 <September> 10 <September> 13

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 34 <September> 40 <September> 45

<tb> aged <September> 5 <September> h <September> at <September> 9000C <September> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 41 <September> 16 <September> 45

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 72 <September> 38 <September> 80

<tb> aged <September> 5 <September> h <September> at <September> 9000C <September> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 26 <September> 32 <September> 38

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 53 <September> 63 <September> 71

<tb>

EMI13.1

<tb> State <September> <September> Catalyst <September> Trying mdu <September> RC0 <SEPTEMBER> RC3H6 <SEPTEMBER> RC3H8 <SEPTEMBER> RN0

<tb> <September> ratur <September> % <September> %

<tb> aged <September> 5 <September> h <September> at <September> 10000 <September> C <SEPTEMBER> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 4 <September> S <SEPTEMBER> 9

<tb> <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 19 <September> 27 <September> 30

<tb> Product <September> managing <September> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 36 <September> 14 <September> 43

<tb> Experiments <September> subjected <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 66 <September> 35 <September> 77

<tb> Product <September> managing <September> 2000 <September> - <September> 5000 <September> C <SEPTEMBER> 27 <September> 33 <September> - <September> 38

<tb> Experiments <September> subjected <September> 3000 <September> - <September> 6000 <September> C <SEPTEMBER> 55 <September> 65 <September> 71

After 4 h at 6000C 2000 - 5000 C SEPTEMBER 31 September 33 September 30
 in poor Mixture 3000 - 6000 C SEPTEMBER 63 September 66 September 50
 It is to be stated that even after the last use the present catalyst exhibits a good activity.

Example 2: The alloy of the preceeding example is subjected to an heat treatment by four hours with 6500 C and then a grain border corrosion in a 1%gen hydrochloric acid solution, whereby it forms the anode.

The stress between the electrodes amounts to 3 V and the durations of the treatment amounts to 10 min (one arranges preferably two cathodes on both sides the planar sample, at which the Mikrorissbildung is to take place).

The sample 1.5 Gew loses bottom these conditions. - S and becomes frangible (it breaks with rebates).

Subjected after the Zusammenrollen of a wavy sample and a planar sample to a cylindrical, cellular ingot the pro dukt an oxalate treatment in an aqueous, 20%igen oxalic acid solution with 800 C two hours.

The obtained product exhibits a catalytic activity, which is the very similar, as it became 1 found in the example.

Example 3: The alloy of the preceeding example becomes 8 hr.

with 6000 C heated, a grain border corrosion in a 10%igen oxalic acid solution subjected, which contains among other things 1 X hydrochloric acid, whereby a cathodic attack with a stress of 3 V 30 min prolonged made. The cathode consists thereby of the same metal as the anode and is symmetrical placed on both sides the sample, at which the Mikrorissbildung is to take place. After this treatment it is to be stated that the solution (it becomes uniform moved and) contains nickel and iron oxalate as suspension and chrome oxalate maintained on ambient temperature in solution.

The stream becomes then reversed, so that the cathode forms the sample, which is to be submitted of a Mikrorissbildung. After an in-hour electrolytic treatment is the formation of an uniform and homogeneous precipitation from iron and nickel oxalate on the sample, which serves as cathode to determine. The so formed precipitation clings to very solid and exhibits a olivgrüne color.

After transferring into a cellular, cylindrical ingot it is to be stated that the product exhibits a

catalytic activity, which exceeds those of the product after the example 1.

Example 4: One proceeds as in the example 2, however the hydrochloric acid becomes replaced by ammonium chloride during the anodic grain border corrosion. The obtained product exhibits an activity, which corresponds, which after the example 1 found is. It forms for iron chloride, nickel chloride and chrome chloride in the solution.

The iron chloride is inclined thereby to failures in form of the hydroxide in the neutral environment. The obtained product exhibits an activity, which corresponds after the oxalate treatment, as they towards-eat 1 in the example are.

Claims of DE3026777

[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Catalytic effective metal alloy

Claims: 1. Metal alloy of high catalytic activity, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that it consists of heavy fusible basic element, which is coals material and at least a platinum group metal incorporating.

2. Metal alloy according to claim 1, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that the basic element is a Le craving, which from 40 - 80% iron, 0 40% chromium and 0 40% nickel exists.

3. Metal alloy according to claim 1 or 2, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that it at least a platinum group metal with a content of 0,05 - 2% exhibit.

4. Metal alloy after one of the claims 1 - 3, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that it at least 0.02 - 0.1% carbon contains.

5. Metal alloy after one of the managing claims, thereby *g e k e n n z e i C h n e t*, it schiedene elements contains, as activators and Stabilisers serve, in particular Ce, cu, Mo, Ti, La, approx., Y, aluminium, W, Mn.

6. Metal alloy according to claim 1, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that to their heavy fusible reason is component at least a platinum group metal, preferably with the subsequent Ge stop: r - Platin 0,05 - 0,2 X - Ruthenium 0,1 - 0,2 5 - Rhodium 0,02 - 0,1 X - Palladium 0,05 - 0,2 %.

7. Method to the production of a metal alloy after one of the managing claims, thereby *g e k e n n z e i C h n e t* that one by melts in the vacuum or at the air an alloy from chromium, nickel and Iron forms, which a carbon content of 0,02 - 0.1% and a metal content of group of platinum of 0,05 - 2 X exhibits, which deters obtained product on the basis of a temperature from etw 11500 C, then into small pieces, like sheets, threads or chips, over leads, those successively deterring on the basis of a temperature between 1050 and 11500 C and starting between 400 and 8000 C during one

Time interval between 30 min and 10 to be hr.-subjected, whereby they become sensitized opposite a Korngrenzkorrosion, on which one pickles the surface of the alloy and acidic causes a grain border corrosion in a mixture from hydrogen chloride and Salpeter, whereby a rapid Mikrorissbildung made, it then into an aqueous, 20%ige Hydrogen chloride solution and afterwards about 2 hr. into one 5 - 30%ige oxalic acid solution, which is on 60 to 900 C heated, dives in, on which the obtained product becomes oxidized with approximately 3500 C.

8. Process according to claim 7, thereby gekennzeichnet that the grain border corrosion by anodic

Oxidation in one about 1% acidic contained environment made, whereby the alloy forms the anode, those

Stress between the electrodes about 3 volt amounts to and the treatment less than 30 min lasts.



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 30 26 777.7-24
15. 7. 80
11. 2. 82

⑦① Anmelder:
Régie Nationale des Usines Renault, 92109
Boulogne-Billancourt, Hauts-de-Seine, FR

⑦② Erfinder:
Barnabe, Jean-Louis, Chatou, FR

⑦④ Vertreter:
Haft, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Katalytisch wirksame Metallegierung**

DE 3026777 A 1

DE 3026777 A 1

Uwe M. Haft

3026777
Patentanwalt

Maximilianstrasse 15
D-8000 München 22

Tel.: (089) 294818
Telex: 523514
Telegr.: NOVAPAT

H 557

REGIE NATIONALE DES USINES RENAULT

Katalytisch wirksame Metallegierung

Patentansprüche:

1. Metallegierung hoher katalytischer Aktivität, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t, daß sie aus einem schwer
schmelzbaren Grundbestandteil besteht, dem Kohlen-
stoff und wenigstens ein Metall der Platingruppe
5 einverleibt sind.
2. Metallegierung nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Grundbestandteil eine Le-
gierung ist, die aus 40 - 80 % Eisen, 0 - 40 % Chrom
10 und 0 - 40 % Nickel besteht.

130066/0176

3. Metallegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Platingruppenmetall mit einem Gehalt von 0,05 - 2 % aufweist.
- 5
4. Metallegierung nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens 0,02 - 0,1 % Kohlenstoff enthält.
- 10
5. Metallegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie verschiedene Elemente enthält, die als Aktivatoren und Stabilisatoren dienen, insbesondere Ce, Cu, Mo, Ti, La, Ca, Y, Al, W, Mn.
- 15
6. Metallegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihrem schwer schmelzbaren Grundbestandteil wenigstens ein Platingruppenmetall einverleibt ist, und zwar vorzugsweise mit folgendem Gehalt:
- 20
- | | |
|----------------|---------------|
| - Platin | 0,05 - 0,2 % |
| - Ruthenium | 0,1 - 0,2 % |
| - Rhodium | 0,02 - 0,1 % |
| 25 - Palladium | 0,05 - 0,2 %. |
7. Verfahren zur Herstellung einer Metallegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Schmelzen im Vakuum
- 30
- oder an der Luft eine Legierung aus Chrom, Nickel und Eisen bildet, die einen Kohlenstoffgehalt von 0,02 - 0,1 % und einen Platingruppenmetallgehalt von 0,05 - 2 % aufweist, das erhaltene Produkt ausgehend von einer Temperatur von etwa 1150° C abschreckt, sodann

- in kleine Stücke, wie Bleche, Fäden oder Späne, überführt, die nacheinander einem Abschrecken ausgehend von einer Temperatur zwischen 1050 und 1150° C und einem Anlassen zwischen 400 und 800° C während einer
5 Zeitspanne zwischen 30 min und 10 Std. unterworfen werden, wodurch sie gegenüber einer Korngrenzkorrosion sensibilisiert werden, worauf man die Oberfläche der Legierung dekapiert und eine Korngrenzkorrosion in einem Gemisch aus Chlorwasserstoff und Salpetersäure hervorruft, wodurch eine schnelle Mikrorissbildung erfolgt, sie alsdann in eine wässrige, 20%ige
10 Chlorwasserstofflösung und danach etwa 2 Std. in eine 5 - 30%ige Oxalsäurelösung, die auf 60 bis 90° C erwärmt ist, eintaucht, worauf das erhaltene Produkt
15 bei etwa 350° C oxidiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngrenzkorrosion durch anodische Oxydation in einem etwa 1 % Säure enthaltendem Milieu
20 erfolgt, wobei die Legierung die Anode bildet, die Spannung zwischen den Elektroden etwa 3 Volt beträgt und die Behandlung weniger als 30 min dauert.

Die Erfindung bezieht sich auf schwer schmelzbare Metalllegierungen mit hoher katalytischer Aktivität, die insbesondere zur Entgiftung der Auspuffgase von Kraftfahrzeugen verwendet werden.

5

Auf diesem Gebiet haben sich insbesondere zur Nachverbrennung des Kohlenmonoxyds und der Kohlenwasserstoffe die Edelmetalle der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente sowie Oxydgemische auf der Basis von Kupfer,
10 Nickel, Kobalt, Mangan usw., die auf schwer schmelzbaren Trägern, wie porösem Aluminiumoxyd, abgelagert sind, als geeignet erwiesen.

Die vorstehend erwähnten Produkte weisen im allgemeinen
15 eine ausreichende Aktivität auf, wenn sie neu sind, jedoch sind sie mit folgenden Nachteilen behaftet:

Einer notorischen Brüchigkeit: Der Katalysator nützt sich während des Gebrauchs stark ab, wenn er in Form von
20 Kugeln verwendet wird. Wenn er als Block oder Monolith verwendet wird, ist es erforderlich, an ihm relativ komplizierte Befestigungsmittel anzubringen, um seinen Bruch durch mechanische Stöße oder plötzliche Temperaturänderungen zu verhindern.

25

Die Aktivität verringert sich häufig irreversibel nach einer Überhitzung oder einem Vergiften.

Überhitzungen, die 1000° C übersteigen, treten wegen der
30 großen Energiemenge, die bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe freigesetzt wird, und wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der schwer schmelzbaren Träger, wodurch eine schnelle Ableitung der Wärme verhindert wird, häufig auf.

Die Rückgewinnung der Platingruppenmetalle ist relativ kostspielig und schwierig wegen der großen Verdünnung in einer beträchtlichen Masse schwer schmelzbaren Materials.

5

Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, liegt die Aufgabe zugrunde, eine Metallegierung zu schaffen, die nicht brüchig ist, die ihre katalytische Aktivität bei hohen Temperaturen nicht verliert und die leicht wiederaufbereitet werden kann.

10

Das erfindungsgemäße Produkt liegt in Form eines schwer schmelzbaren Metalls vor, mit all seinen Eigenschaften: Schmiedbarkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit, Formänderungsvermögen, Elastizität, Schmelzbarkeit usw. Die Schmelztemperatur ist hoch, und zwar etwa 1450° C. Es kann in Form kleiner Bleche als Streckmetall, perforiert, als Schnitzel, Kugeln, Fäden usw. eingesetzt werden.

15

Dieses Metall ist ununterbrochen wirksam bis zu Temperaturen von etwa 1100° C in einem Verbrennungsgas, das 14% Kohlendioxyd und Wasserdampf enthält, das durch Stickstoff verdünnt ist und das einen Kohlenmonoxydgehalt zwischen 0 und 1 % aufweist, wobei das Mischungsverhältnis beiderseits von 1 liegen kann.

20
25

Die Wiedergewinnung bereitet nach längerer Betriebsdauer keine Schwierigkeiten und erfolgt durch einfaches, erneutes Schmelzen im Vakuum, Formbildung und Reaktivierung. Die Rückgewinnung der Platingruppenmetalle, die sie enthält, erfolgt durch Auflösen des Produkts in einer stark verdünnten Säure und Abtrennung der Platingruppenmetalle durch Decantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren. Der erfindungsgemäße Katalysator besteht aus einem schwer

30

schmelzbaren Grundbestandteil, der vorzugsweise eine schwer schmelzbare Metallegierung ist, die aus 40 - 80% Eisen besteht, wobei er in Form einer Legierung in seiner Masse kleine Mengen Platin und/oder Palladium, Ruthenium, 5 Rhodium enthält, und zwar in Mengen bis zu 2 %, wobei vorzugsweise zwischen 0 und 2 % Platin, Palladium und Ruthenium und zwischen 0 und 1 % Rhodium vorgesehen sind.

Eine für einen trifunktionellen Katalysator besonders 10 geeignete Zusammensetzung lautet folgendermaßen:

- Platin	0,1	-	0,2 %
- Ruthenium	0,1	-	0,2 %
- Rhodium	0,02	-	0,1 %.

15

Eine andere, für einen Reduktionskatalysator geeignete Zusammensetzung lautet folgendermaßen:

- Platin	0,05	-	0,1 %
20 - Ruthenium	0,1	-	0,2 %.

Eine andere, für einen Oxydationskatalysator geeignete Zusammensetzung lautet folgendermaßen:

25 - Platin	0,1	-	0,2 %
- Palladium	0,5	-	0,2 %.

Eine weitere Eigenschaft des erfindungsgemäßen Katalysators besteht in seinem guten Widerstand gegenüber Oxy- 30 dationen bei hohen Temperaturen (über 1000° C), in den Verbrennungsgasen eines Motors, der mit einem Mischungsverhältnis zwischen 0,8 und 1,10, vorzugsweise zwischen 0,99 und 1,01 betrieben wird.

Dies rührt von der Natur der verwendeten Legierung in Kombination mit den vorstehend erwähnten Platingruppenmetallen her. Dabei kann beispielsweise ein austenitischer, schwer schmelzbarer Stahl vorliegen, der 20 %
5 Chrom und 20% Nickel enthält, oder ein ferritischer, schwer schmelzbarer Stahl, der wenigstens 20 % Chrom und 0,05 - 4 % Aluminium enthält.

Die verwendbaren, austenitischen, schwer schmelzbaren
10 Stähle können in unterschiedlichen Anteilen Nickel und Chrom enthalten, vorausgesetzt, sie betragen 15 - 50 %. So sind gute Ergebnisse mit folgenden Stählen erhalten worden, die einen Gehalt aufweisen von:

- 15 - 25 % Nickel und 20 % Chrom,
- 35 % Nickel und 15 % Chrom.

Darüber hinaus muß die Legierung Kohlenstoff mit einem Gehalt von 0,02 - 0,1 % aufweisen, um sicherzustellen, daß
20 die Schmied- und Wälzbarkeit beibehalten wird, wobei er das Korngrenzkorrosionsvermögen verleiht, in dem seine Bildung auf der Oberfläche oder in der Masse der Mikrorisse an den Korngrenzen induziert wird. Dadurch kommt eine Oberflächenporosität und eine Oberfläche mit bestimmten
25 Eigenschaften zustande. Letzteres hängt von der Größe der Körner der Struktur, dem Ausmaß der Korngrenzkorrosion und den späteren chemischen Behandlungen (Oxalatbehandlung und Oxydation) ab, durch die die Mikrokristalle der Platingruppenmetalle in den Mikrorissen in Erscheinung
30 treten.

Die vorstehend erwähnte Korngrenzkorrosion wird erhalten, indem die Legierung zunächst Temperaturen zwischen 450 und 800° C während des Vergütens oder Anlassens ausge-

setzt wird. Die so behandelte Legierung wird sodann einer Korngrenzkorrosion in einem wässrigen, sauren Milieu unterworfen. Diese Behandlungen führen zur Bildung von Chromkarbid an den Korngrenzen und in den Körnern mit
5 einer Abnahme des Chromgehalts in der Umgebung.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators besteht vorzugsweise in folgenden Schritten:

- 10 Durch Schmelzen im Vakuum, unter einer kontrollierten Atmosphäre oder in der Luft wird eine Legierung aus Chrom, Nickel und Eisen hergestellt, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 0,04 und 0,1 % und deren Platingruppenmetallgehalt zwischen 0,05 und 1 % beträgt.
- 15 Der erhaltene Barren wird ausgehend von 1150° C abgeschreckt oder überhärtet, sodann in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten gewälzt, wobei gegebenenfalls zwischen den Walzsritten Überhärtungsbehandlungen erfolgen, wodurch ein
20 dünnes Bleck mit einer Dicke von 0,05 - 0,15 mm oder Fäden mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,3 mm erhalten werden. Es ist auch möglich, nach dem Walzen Späne mit einem Durchmesser von 0,05 - 0,1 mm oder sattelförmige Teilchen ("saddles") mit einem Durchmesser zwischen 0,05
25 und 0,20 mm herzustellen. Die so erhaltenen Produkte werden erneut einer Überhärtung ausgehend von einer Temperatur zwischen 1050 und 1150° C unterworfen, um die Legierung homogen werden zu lassen und eine Kaltverformung zu verhindern, worauf sie zwischen 400 und 800° C während
30 eines Zeitraums zwischen 30 min und 10 Std. vergütet werden, was eine Sensibilisierungsbehandlung für die Korngrenzkorrosion darstellt.

Man decapiert dann die Oberflächen durch Sandstrahlen,
35 anodisches Lösen in einem Säurebad oder chemisches Abbeizen.

Anschließend wird die Korngrenzkorrosion durch Abschrecken in einem Säurebad durchgeführt, wodurch eine schnelle Mikrorißbildung erfolgt, ohne daß ein nennenswerter Materialverlust oder eine nennenswerte Durchmesserverkleinerung auftritt. Die Legierung löst sich nur an den Korngrenzen, was eine Oberflächenpassivierung der übrigen Oberflächen zufolge hat. Diese Behandlung erfolgt in einer Chlorwasserstoff/Salpetersäure-Lösung, die durch ein Gemisch aus Salpetersäure und konzentrierter oder verdünnter Salzsäure erhalten wird. Andere Gemische sind ebenfalls geeignet, beispielsweise Fluorwasserstoff/Salpetersäure, Schwefelsäure/Salpetersäure, Kupfer(I)-Sulfate, Chlorochromate, Chromsulfate oder -oxalate. Die Korngrenzkorrosion kann ebenfalls durch Elektrolyse oder durch anodische Korrosion in verdünntem sauren Milieu (Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Salpetersäure) oder in einer Salzlösung erfolgen. Danach erfolgt ein Angriff durch eine Säure mittels eines Wasserbades mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4), um die Rißbildung zu verstärken und die Mikrokristalle der Platingruppenmetalle in der Metallmatrix bloßzulegen. Anschließend erfolgt eine Behandlung in einer wässrigen Oxalsäurelösung mit einer Konzentration zwischen 5 und 30 % bei einer Temperatur von $60 - 90^\circ \text{C}$ während 2 bis 8 Std.

Dadurch wird das Chrom und das Eisen auf der Oberfläche und in den Mikrorissen teilweise gelöst, wobei sich gleichzeitig Eisen- und Nickeloxalat abscheidet. Nach dem Calcinieren erhält man eine sehr verteilte Oxydphase mit innig mit den Mikrokristallen der Platingruppenmetalle verbundenen Oxyden. Die Oxalatbehandlung kann auch durch elektrische Abscheidung der Eisen- und Nickeloxalate während der Elektrolyse in einer wässrigen Oxalsäure-

lösung mit Elektroden aus katalytischer Legierung er-
 folgen. Das erhaltene Produkt wird dann oxydiert, und
 zwar entweder direkt während seines Einsatzes durch
 die Motorauspuffgase oder in einem Ofen, der mit Verbren-
 5 nungsgas beschickt wird, die von einem Brenner stammen,
 der mit einem armen oder reichen Gemisch zwischen 600
 und 700° C betrieben wird.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung können
 10 verbessert werden, wenn ihr 0 - 3 % verschiedener Ele-
 mente einverleibt werden, die als Aktivatoren oder Stabi-
 lisatoren dienen, beispielsweise Ce, Cu, Mo, Ti, La, Ca,
 Y, Al, W, Mn.

15 Die nachstehenden Beispiele werden mit einem Verbrennungs-
 gas durchgeführt, das

- 1,5 % Kohlenmonoxyd
- 0,87 % Sauerstoff
- 20 - 400 ppm Propylen oder Propan, und
- 2000 ppm Stickstoffoxyde

enthält, und zwar in einem katalytischen Laborreaktor,
 der aus einem Blatt mit einer Dicke von 0,1 mm besteht, das
 25 mit einem identischen, gewählten Blatt zu einer Spirale
 gewickelt ist, so daß 400 Zellen pro cm^2 vorliegen. Der
 stündliche Volumendurchsatz der Gasspülung beträgt
 100 000 H^{-1} .

30 Beispiel 1:

Die Legierung enthält:

- 25 % Chrom
- 35 - 20 % Nickel

- 0,2 % Platin
- 0,15 % Ruthenium
- 0,05 % Rhodium
- 0,3 % Kohlenstoff
- 5 - Spuren an Schwefel und/oder Phosphor
- Eisen als Rest

und wurde bis zu einer Schichtdicke von 0,05 mm gewalzt, worauf eine Überhärtung ausgehend von 1050° C erfolgt, an die sich eine 8 Std. lange Behandlung bei 600° C anschließt, worauf langsam abgekühlt wird. Sie wird in einen zelligen katalytischen Block oder Monolithen übergeführt und 30 min in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure, die 10 % Salzsäure enthält, getaucht.

15 Der Materialverlust beträgt danach 0,5 - 3 %. Danach wird sie 2 min in eine wässrige, 20%ige Salzsäurelösung getaucht. Die Reaktion verläuft stürmisch und das Produkt verliert 0,5 % seines Gewichts. Dann wird sie 2 Std. lang in eine 20%ige Oxalsäurelösung getaucht, die auf 80° C erwärmt ist. Es bildet sich ein pulvriger Niederschlag aus Eisen- und Nickeloxalat, der gut haftet und dem Produkt wieder sein Ausgangsgewicht verleiht.

25 Der so erhaltene Katalysator wird mit 350° C oxydiert, wodurch die Oxalate in pulvriges Eisen- und Nickeloxyd übergeführt werden. Dieses Produkt wird zwischen 300 und 500° C sowie zwischen 300 und 600° C Versuchen unterworfen, wobei die Temperatur linear mit der Zeit erhöht wird. Die Ausbeute oder der Grad R der Umwandlung jedes Umweltgiftes werden durch Integration über die Zeit erhalten und in Prozent berechnet.

In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Ergeb-

nisse für einen Katalysator dargestellt, der abwechselnd einem reichen oder einem armen Gemisch ausgesetzt ist, d. h. einem Gemisch, das stöchiometrisch entweder zuviel oder zuwenig Kraftstoff (z. B. 2 %) gegenüber dem zur
 5 Verbrennung erforderlichen Sauerstoff aufweist.

Die gleiche Katalysatorprobe wird nacheinander fünf Std. bei 700, 800, 900, 1000° C einem Alterungsprozess unterworfen, und in jedem Falle nacheinander den Versuchen
 10 1 und 2 und gegebenenfalls 3. Es ist festzustellen, daß der erste Versuch nach dem Altern einen weniger guten Umwandlungsgrad ergibt, als die folgenden Versuche, die von der Aktivierung des Katalysators während des voraus-
 gegangenen Versuchs profitieren.

15

	Zustand des Katalysators	Versuchstemperatur	RCO %	RC ₃ H ₆ %	RC ₃ H ₈ %	RNO %
20	Neu	200° - 500° C	61	62		67
		300° - 600° C	90	95		95
	Neu	200° - 500° C	64		16	63
		300° - 600° C	96		34	92
25	gealtert 5 h bei 700° C	200° - 500° C	24	30		34
		300° - 600° C	53	63		68
	gealtert 5 h bei 700° C	200° - 500° C	49		27	52
		300° - 600° C	82		53	85
30	gealtert 5 h bei 800° C	200° - 500° C	43		21	51
		300° - 600° C	77		46	83
	gealtert 5 h bei 900° C	200° - 500° C	8	10		13
		300° - 600° C	34	40		45
	gealtert 5 h bei 900° C	200° - 500° C	41		16	45
		300° - 600° C	72		38	80
	gealtert 5 h bei 900° C	200° - 500° C	26	32		38
		300° - 600° C	53	63		71

	Zustand des Katalysators	Versuchstemperatur	RCO	RC ₃ H ₆	RC ₃ H ₈	RNO
			%	%	%	%
5	gealtert 5 h bei 1000° C	200° - 500° C	4	5		9
		300° - 600° C	19	27		30
	Produkt vorstehenden	200° - 500° C	36		14	43
	Versuchen unterworfen	300° - 600° C	66		35	77
10	Produkt vorstehenden	200° - 500° C	27	33		38
		300° - 600° C	55	65		71
	Nach 4 h bei 600° C	200° - 500° C	31	33		30
		300° - 600° C	63	66		50

Es ist festzustellen, daß selbst nach dem letzten Einsatz
 15 der erfindungsgemäße Katalysator eine gute Aktivität aufweist.

Beispiel 2:

- 20 Die Legierung des vorausgegangenen Beispiels wird einer Wärmebehandlung von vier Stunden bei 650° C unterworfen und sodann einer Korngrenzkorrosion in einer 1%igen Salzsäurelösung, wobei sie die Anode bildet.
- 25 Die Spannung zwischen den Elektroden beträgt 3 V und die Dauer der Behandlung beträgt 10 min (man ordnet vorzugsweise zwei Kathoden beiderseits der ebenen Probe an, an der die Mikrorißbildung erfolgen soll).
- 30 Unter diesen Bedingungen verliert die Probe 1,5 Gew.-% und wird zerbrechlich (sie bricht beim Falzen).

Nach dem Zusammenrollen einer welligen Probe und einer ebenen Probe zu einem zylindrischen, zelligen Block wird das Pro-

dukt einer Oxalatbehandlung in einer wässrigen, 20%igen Oxalsäurelösung bei 80° C zwei Stunden unterworfen.

Das erhaltene Produkt weist eine katalytische Aktivität
5 auf, die der sehr ähnlich ist, wie sie im Beispiel 1 festgestellt wurde.

Beispiel 3:

10 Die Legierung des vorausgegangenen Beispiels wird 8 Std. bei 600° C erwärmt, einer Korngrenzkorrosion in einer 10%igen Oxalsäurelösung unterworfen, die unter anderem 1 % Salzsäure enthält, wobei ein kathodischer Angriff mit einer Spannung von 3 V 30 min lang erfolgt. Die Kathode besteht dabei
15 aus dem gleichen Metall wie die Anode und ist symmetrisch beiderseits der Probe angeordnet, an der die Mikrorißbildung erfolgen soll. Nach dieser Behandlung ist festzustellen, daß die Lösung (sie wird gleichmäßig bewegt und auf Umgebungstemperatur gehalten) Nickel- und Eisenoxalat als
20 Suspension und Chromoxalat in Lösung enthält.

Der Strom wird dann umgekehrt, so daß die Kathode die Probe bildet, die einer Mikrorißbildung unterzogen werden soll. Nach einer einstündigen elektrolytischen Behandlung
25 ist die Bildung eines gleichmäßigen und homogenen Niederschlags aus Eisen- und Nickeloxalat auf der Probe, die als Kathode dient, festzustellen. Der so gebildete Niederschlag haftet sehr fest und weist eine olivgrüne Farbe auf.

30 Nach dem Überführen in einen zelligen, zylindrischen Block ist festzustellen, daß das Produkt eine katalytische Aktivität aufweist, die die des Produkts nach dem Beispiel 1 übertrifft.

Beispiel 4:

Es wird wie im Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wird die Salzsäure durch Ammoniumchlorid während der anodischen Korngrenzkorrosion ersetzt. Das erhaltene Produkt weist eine Aktivität auf, die der entspricht, die nach dem Beispiel 1 festgestellt worden ist. Es bildet sich Eisenchlorid, Nickelchlorid und Chromchlorid in der Lösung. Das Eisenchlorid neigt dabei zum Ausfällen in Form des Hydroxyds im neutralen Milieu. Das erhaltene Produkt weist nach der Oxalatbehandlung eine Aktivität auf, die der entspricht, wie sie im Beispiel 1 gemessen worden ist.